

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Oktober 2005 (13.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/095405 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/04,
A01N 43/90

[DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 43, 55124 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004187

MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Stockinger Str. 7, 67227

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. März 2005 (29.03.2005)

Frankenthal (DE). NIEDENBRÜCK, Matthias [DE/DE];
Albert-Einstein-Allee 3, 67117 Limburgerhof (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Str.24,
67063 Ludwigshafen (DE). SCHÄFER, Peter [DE/DE];

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Römerstr.1, 67308 Ottersheim (DE). SCHIEWECK,
Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE).

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 016 082.1 30. März 2004 (30.03.2004) DE

SCHWÖGLER, Anja [DE/DE]; Heinrich-Lanz-Str. 3,
68165 Mannheim (DE). WAGNER, Oliver [DE/DE]; Im

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Meisental 50, 67433 Neustadt (DE). RACK, Michael
[DE/DE]; Sandwingert 67, 69123 Heidelberg (DE). NAVÉ,
Barbara [AT/DE]; Burgunderweg 2a, 67146 Deidesheim
(DE).

(72) Erfinder; und

SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str.30,
76829 Godramstein (DE). STRATHMANN,
Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburger-
hof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782
Brühl (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr.8,
67251 Freinsheim (DE).

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLETTNER, Carsten
[DE/DE]; Richard-Wagner-Str.48, 68165 Mannheim
(DE). GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestr. 21,
56288 Kastellaun (DE). GRAMMENOS, Wassilios
[GR/DE]; Alexander-Fleming-Str. 13, 67071 Lud-
wigshafen (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Höhn-
hausen 18, 67157 Wachenheim (DE). HÜNGER, Udo

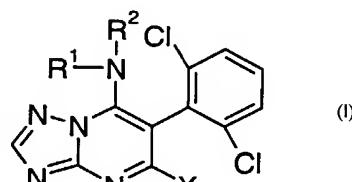
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 6-(2,6-DICHLOROPHENYL)-TRIAZOLOPYRIMIDINES, METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF, USE
THEREOF FOR CONTROLLING PATHOGENIC FUNGI, AND AGENTS CONTAINING THE SAME

(54) Bezeichnung: 6-(2,6-DICHLOROPHENYL)-TRIAZOLOPYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND
IHRE VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(57) Abstract: The invention relates to 6-(2,6-dichlorophenyl)-triazolopyrimidines of formula (I) wherein the substituents have the following designations: R¹ and R² represent hydrogen, alkyl, halogenalkyl, cycloalkyl, halocycloalkyl, alkenyl, halogenalkenyl, cycloalkenyl, halocycloalkenyl, alkinyl, halogenalkinyl or phenyl, naphthyl, or a five-membered or six-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle containing between one and four heteroatoms from the group containing O, N or S; R¹ and R² can also form, together with the nitrogen atom to which they are bound, a five-membered or six-membered heterocycle or heteraryl which is bound by N and contains between one and three other heteroatoms from the group containing O, N and S as a cyclic member and is substituted according to the description; and X represents alkyl, cyano, alkoxy, halogenalkoxy, alkenyloxy or halogenalkenyloxy, but does not represent C₁-C₄ alkyl when R¹ and R² together represent piperidin-1-yl or 4-methylpiperidin-1-yl. The invention also relates to a method for producing said compounds, agents containing the same, and the use thereof for controlling plant pathogenic fungi.

(57) Zusammenfassung: 6-(2,6-Dichlorphenyl)-triazolopyrimidine der Formel (I) in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: R¹, R² Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halocycloalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Halogen-cycloalkenyl, Alkinyl, Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl oder Heteraryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und gemäß der Beschreibung substituiert ist; X Alkyl, Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyloxy oder Halogenalkenyloxy, wobei X nicht C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R¹ und R² gemeinsam für Piperidin-1-yl oder 4-Methylpiperidin-1-yl steht; Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

WO 2005/095405 A2



AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

6-(2,6-Dichlorphenyl)-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 6-(2,6-Dichlorphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I



I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogenycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogenycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl oder Heteraryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann;

20

25 R¹ und/oder R² können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

30

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Halogenalkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Cycloalkenyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

5 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino-carbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkythio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alcoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

15 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

20 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können;

25 X C₁-C₄-Alkyl, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy,

wobei X nicht C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R¹ und R² gemeinsam für Piperidin-1-yl oder 4-Methylpiperidin-1-yl steht.

30 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

35 5-Alkyl-6-halogenphenyl-triazolopyrimidine sind aus US 5 994 360 allgemein bekannt. 5-Cyano- und 5-Alkoxy-triazolopyrimidine sind in WO 02/083677 offenbart. Triazolopyrimidine mit optisch aktiven Aminosubstituenten in 7-Position werden in WO 02/38565 allgemein vorgeschlagen.

Die in den vorgenannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignet.

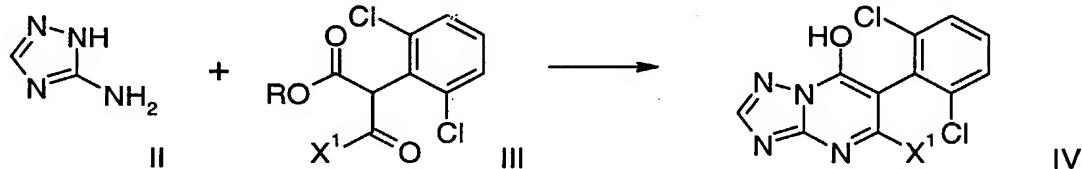
Ihre Wirkung ist jedoch nicht immer in jeder Hinsicht völlig zufriedenstellend. Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des Weiteren wurde ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden sich von den in der vorgenannten Schrift beschriebenen durch die spezifische Kombination der Substitution in der 5-Position und der Substitution der 6-Phenylgruppe mit 7-Aminogruppen des Triazolo-15 pyrimidin-Gerütes.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit, bzw. ein verbreitertes Wirkungsspektrum gegen Schadpilze auf.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogen-alkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

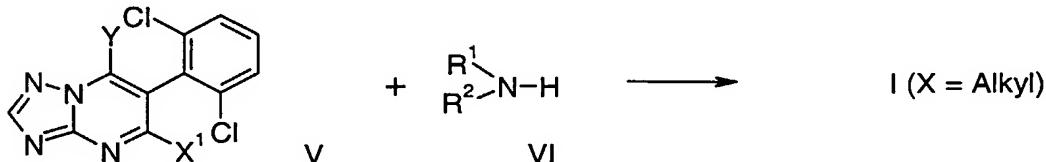


25 Ausgehend von 5-Amino-1,2,4-triazol der Formel II und Ketoestern III werden die
 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IV erhalten. In Formeln III und IV steht X¹
 für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen
 2-Phenylacetessigestern (III mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltri-
 azolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der
 Ausgangsverbindungen III erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschrie-
 30 ben Bedingungen.

Die Verbindungen der Formel IV sind neu. Bevorzugtes Zwischenprodukt ist 5-Methyl-6-(2,6-dichlor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol.

35 Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen zu den 7-Halo-

genotriazolopyrimidinen der Formel V umgesetzt, in der Y für ein Halogenatom steht. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.

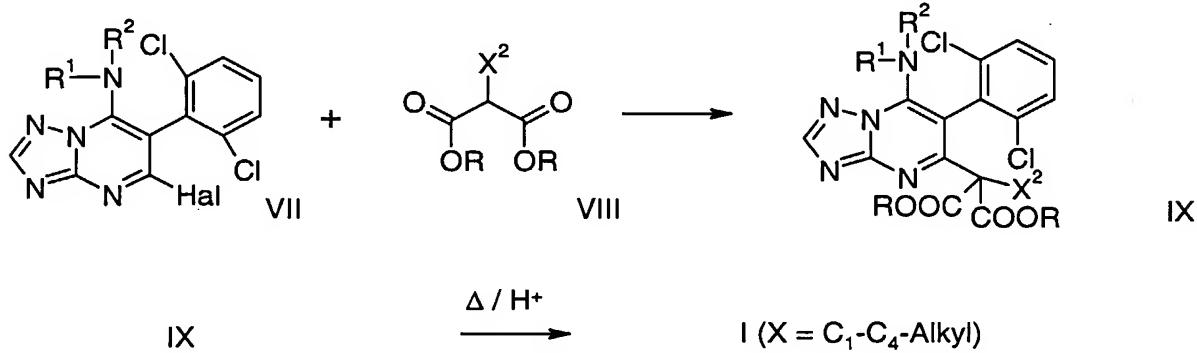


Die Verbindungen der Formel V sind neu. Bevorzugte Zwischenprodukte sind 7-Chlor-5-methyl-6-(2,6-dichlor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin und 7-Brom-5-methyl-6-(2,6-dichlor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

Die Umsetzung von V mit Aminen VI wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

20 Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder an-organische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können alternativ auch aus 5-Halogen-triazolopyrimidinen der Formel VII, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt werden. In Formel VIII bedeuten X² Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].



Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

5 Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

10 Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure, welche auch als Lösungsmittel dienen kann.

15 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenechlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril

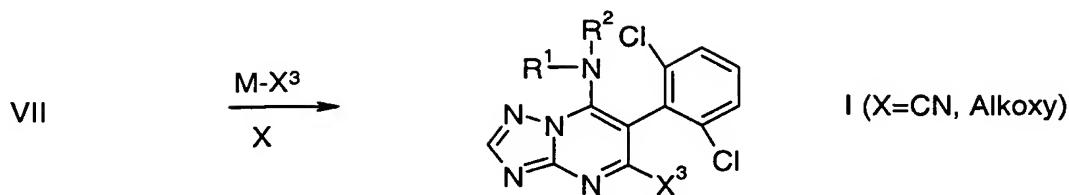
20 und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

25 Verbindungen der Formel VII sind allgemein aus EP-A 550 113 oder WO 98/46608 bekannt oder können analog der dort beschriebenen Methoden erhalten werden.

30 Verbindungen der Formel I, in der X für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy steht, werden vorteilhaft ausgehend von Verbindungen der Formel VII durch Umsetzung mit Verbindungen M-X³ (Formel X) erhalten. Verbindungen X stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X³ ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel X hat geringe

35 Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

6



Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

5 Sofern R² Wasserstoff bedeutet, wird vorteilhaft vor Umsetzung mit X eine abspaltbare Schutzgruppe eingeführt [vgl. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, (1981)].

10 Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Acetonitril.

15 Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel VII, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel XI erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



20 In Formel XI steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn und X³ für C₁-C₃-Alkyl. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

25 Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter verminderter Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

5 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in 10 der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

15

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, 20 Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 25 1,2,2-Tri-methylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt 30 sein können: insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlor-methyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

35

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Me-

40

thyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butene, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl,

5 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butene, 1,1-Dimethyl-3-butene, 1,2-Dimethyl-1-butene,

10 1,2-Dimethyl-2-butene, 1,2-Dimethyl-3-butene, 1,3-Dimethyl-1-butene, 1,3-Dimethyl-2-butene, 1,3-Dimethyl-3-butene, 2,2-Dimethyl-3-butene, 2,3-Dimethyl-1-butene, 2,3-Dimethyl-2-butene, 2,3-Dimethyl-3-butene, 3,3-Dimethyl-1-butene, 3,3-Dimethyl-2-butene, 1-Ethyl-1-butene, 1-Ethyl-2-butene, 1-Ethyl-3-butene, 2-Ethyl-1-butene, 2-Ethyl-2-butene, 2-Ethyl-3-butene, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-1-butinyl, 2-Ethyl-2-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

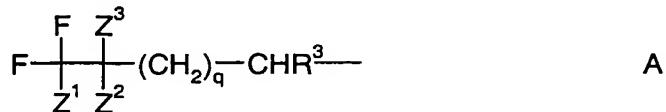
35 Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

40 fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heteroclylus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 5- oder 6-gliedriges Heterocycl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl,
- 5 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyran, 4-Tetrahydropyran, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;
- 10 - 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 1-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 15 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;
- 20 Alkylen: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, welche über eine Doppelbindung an das Gerüst gebunden sind, z. B. $=\text{CH}_2$, $=\text{CH}-\text{CH}_3$, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
- 25 Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH_2 -Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH_2O , $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ und $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$;
- 30 35 In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Räzamate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

5 Verbindungen I sind bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe A steht:



worin

Z¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoralkyl,

10 Z², Z³ Wasserstoff oder Fluor, oder
Z¹ und Z² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;

q 1, 2 oder 3 ist; und

R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

15

Daneben sind auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₄-C₈-Alkyl, C₄-C₈-Halogenalkyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl steht.

20 Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

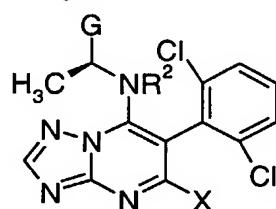
Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

25 Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)-Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R¹ oder R² sind die (R)-

30 konfigurierten Isomere bevorzugt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.1:



I.1

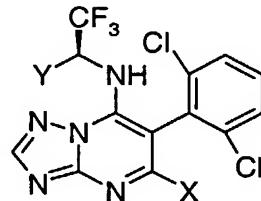
in der

G $C_2\text{-}C_6$ -Alkyl, insbesondere Ethyl, n- und i-Propyl, n-, sek-, tert- Butyl, und $C_1\text{-}C_4$ -Alkoxymethyl, insbesondere Ethoxymethyl, oder $C_3\text{-}C_6$ -Cycloalkyl, insbesondere Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

5 R² Wasserstoff oder Methyl; und

X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.2.

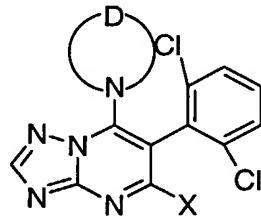


I.2

10

in der Y für $C_2\text{-}C_4$ -Alkyl, insbesondere für Ethyl und Propyl, und X für Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Halogenalkyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Halogenalkenyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Halogenalkoxy, $C_3\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_3\text{-}C_6$ -Halogenalkenyloxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylen und Oxy- $C_1\text{-}C_3$ -alkylenoxy tragen kann. Diese Verbindungen entsprechen insbesondere Formel I.3,



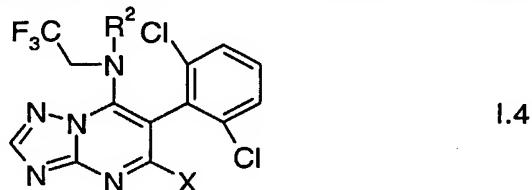
I.3

in der

D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Halogenalkyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Halogenalkenyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Halogenalkoxy, $C_3\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_3\text{-}C_6$ -Halogenalkenyloxy, (exo)- $C_1\text{-}C_6$ -Alkylen und Oxy- $C_1\text{-}C_3$ -alkylenoxy tragen kann; und

X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten, wobei X nicht Methyl bedeutet, wenn R¹ und R² gemeinsam für Piperidin-1-yl oder 4-Methylpiperidin-1-yl steht..

Weiterhin werden Verbindungen der Formel I.4 besonders bevorzugt

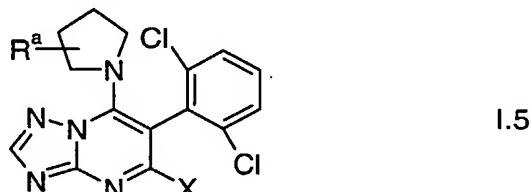


in der R² Methyl bedeutet und X gemäß Anspruch 1 definiert sind.

Daneben werden auch Verbindungen der Formel I.4 bevorzugt, worin R² Wasserstoff bedeutet und X Methyl, Cyano oder Methoxy bedeutet.

10

Weiterhin bevorzugt werden Verbindungen der Formel I.5,



in der die Variablen wie für Formel I definiert sind, insbesondere solche, in denen X für Methyl steht.

15

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Ring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinyl- oder einen Pyrrolidinylring bilden.

20

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrazolring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 3,5-Dimethyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl) substituiert ist.

25

Daneben sind auch Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen R¹

30 CH(CH₃)-CH₂CH₃, CH(CH₃)-CH(CH₃)₂, CH(CH₃)-C(CH₃)₃, CH(CH₃)-CF₃, CH₂C(CH₃)=CH₂, CH₂CH=CH₂, Cyclopentyl oder Cyclohexyl; R² Wasserstoff oder Me-

thyl; oder R¹ und R² gemeinsam -(CH₂)₂CH(CF₃)(CH₂)₂- oder -(CH₂)₂O(CH₂)₂- bedeuten.

Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen X Methyl, Cyano, 5 Methoxy oder Ethoxy, insbesondere Methyl, Cyano oder Methoxy bedeutet.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der 10 Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl bedeutet und die Kombination von R¹ 15 und R² für eine Verbindung jeweils einer der Zeilen I-1 bis I-124 der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano bedeutet und die Kombination von R¹ 20 und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle A

Nr.	R ¹	R ²
A-1	H	H
A-2	CH ₃	H
A-3	CH ₃	CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₃	H
A-5	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-6	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-7	CH ₂ CF ₃	H
A-8	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-9	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-10	CH ₂ CCl ₃	H
A-11	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-12	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-15	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-16	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-17	CH(CH ₃) ₂	H
A-18	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-19	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-20	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-21	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-22	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-23	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-24	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-25	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-26	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-27	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-28	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-29	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-30	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-31	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-32	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-33	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-34	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-35	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-36	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-37	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-38	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-39	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-40	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-41	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-42	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-43	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-44	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-45	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-46	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-47	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-48	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-49	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H

Nr.	R ¹	R ²
A-50	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-51	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-52	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-53	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-54	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-55	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-56	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-57	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-58	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-59	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-60	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-61	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-62	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-63	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-64	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-65	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-66	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-67	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-68	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-69	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-70	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-71	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-72	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-73	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-74	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-75	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-76	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-77	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-78	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-79	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-80	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-81	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-82	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-83	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
A-84	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-85	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H
A-86	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-87	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-88	CH ₂ -C≡CH	H
A-89	CH ₂ -C≡CH	CH ₃
A-90	CH ₂ -C≡CH	CH ₂ CH ₃
A-91	Cyclopentyl	H
A-92	Cyclopentyl	CH ₃
A-93	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
A-94	Cyclohexyl	H
A-95	Cyclohexyl	CH ₃
A-96	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-97	CH ₂ -C ₆ H ₅	H
A-98	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₃
A-99	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃
A-100	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-101	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-102	-CH(CH ₃)CH ₂ -CH=CHCH ₂ -	
A-103	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-104	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-105	-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	
A-106	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-107	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-108	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-109	-(CH ₂) ₄ -	
A-110	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-111	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-112	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-113	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-	
A-114	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-115	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	
A-116	-(CH ₂)-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	
A-117	-CH(CH ₂ CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-118	-(CH ₂) ₂ -CHOH-(CH ₂) ₂ -	
A-119	-(CH ₂) ₆ -	
A-120	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₅ -	
A-121	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	
A-122	-N=CH-CH=CH-	
A-123	-N=C(CH ₃)-CH=C(CH ₃)-	

Nr.	R ¹	R ²
A-124	-N=C(CF ₃)-CH=C(CF ₃)-	
A-125		-(CH ₂) ₅ -
A-126		-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt-, Beiz- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

5 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbissen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

10 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,

15

- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Phakopsora pachyrhizi* und *P. meibomiae* an Soja,

20

- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,

25

- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,

30

- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

5 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

10 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandsmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

15 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g je 100 Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandsmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandsmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 20 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Qubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstreichen des 30 Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-

Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylool, Paraffin, Tetrahydronaphthalin; alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubermittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfs-

5 mittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Was-

10 ser ergibt sich eine Dispersion.

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung

20 wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E Suspensionen (SC, OD)

25 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

30 F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

35 G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei

der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

5

H Stäube (DP)

5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

10

I Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

15

J ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

20

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

25

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden.

30

Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

35

40

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

5 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide 15 mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

20 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxydixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- 25 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, 30 Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- 35 • Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiom, 40 Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,

- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- 5 • Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorthalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Phosphorige Säure, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Penthopyrad, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- 10 • Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- 15 • Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Synthesebeispiele

20 Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

25 Beispiel 1: Herstellung von 5-Methoxy-6-(2,6-dichlorphenyl)-7-(2-methylpyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

Beispiel 1a:

5-Chlor-6-(2,6-dichlorphenyl)-7-(2-methylpyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

30 Eine Lösung von 8 g (0,024 mol) 5,7-Dichlor-6-(2,6-dichlorphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin [vgl. WO 98/46607], 2,06 g (0,026 mol) 2-Methylpyrrolidin und 2,45 g (0,026 mol) Triethylamin in 56 ml Methylenchlorid wurde etwa 14 Std. bei 20-25°C gerührt. Nach Verdünnen mit Methylenchlorid wurde die organische Phase mit 35 verd. Salzsäure und Wasser extrahiert. Sie wurde getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 6,45 g der Titelverbindung als farblose Kristallmasse vom Fp. 204-206°C zurück.

40 ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,35 (s, 1H); 7,5 (m, 2H); 7,4 (m, 1H); 5,35 (m, 1H); 3,2 (m, 1H); 2,75 (m, 1H); 2,25 (m, 1H); 1,8 (m, 2H); 1,5 (m, 1H); 1,15 (d, 3H)

Beispiel 1b:

5-Methoxy-6-(2,6-dichlorphenyl)-7-(2-methylpyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

5 Eine Lösung von 1,8 g (4,7 mmol) 5-Chlor-6-(2,6-dichlorphenyl)-7-(2-methylpyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin und 1 g 30 %ige methanolische Natriummethylat-Lsg. in 20 ml Methanol wurde etwa 14 Std. bei 20-25°C und ca. 4 Std. bei 50°C gerührt. Dann wurde sie mit 2 g 30 %ige methanolische Methanolat-Lsg. versetzt und weitere 2 Std. bei 70°C gerührt. Nach Zusatz von 1 g 30 %ige methanolische Methanolat-Lsg.

10 wurde die Lösung etwa 14 Std. bei 50°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wurde in Methylenechlorid aufgenommen, dann mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wurde mittels präparativer MPLC über Kieselgel RP-18 mit Acetonitril/Wasser-Gemisch (70:30) gereinigt. Aus dem Eluat blieben nach Entfernen des Lösungsmittels

15 0,9 g der Titelverbindung als farblose Kristallmasse vom Fp. 178-179°C zurück.

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,2 (s, 1H); 7,4 (m, 2H); 7,3 (m, 1H); 4,8 (m, 1H); 3,95 (s, 3H); 3,15 (m, 1H); 2,9 (m, 1H); 2,2 (m, 1H); 1,8 (m, 2H); 1,5 (m, 1H); 1,15 (d, 3H)

20 Beispiel 2: Herstellung von 5-Cyano-6-(2,6-dichlorphenyl)-7-(2-methylpyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

Eine Lösung von 0,5 g (1,3 mmol) 5-Chlor-6-(2,6-dichlorphenyl)-7-(2-methylpyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin und 1,06 g (4,3 mmol) Tetrabutylammoniumcyanid in 25 3 ml Acetonitril wurde etwa 14 Std. bei 20-25°C und anschließend ca. 50 Std. bei 50°C gerührt. Diese Reaktionsmischung wurde ohne weitere Aufarbeitung direkt mittels MPLC über Kieselgel RP-18 mit Acetonitril/Wasser-Gemisch (70:30) fraktioniert. Aus dem Eluat blieben nach Entfernen des Lösungsmittels 0,3 g der Titelverbindung als farblose Kristallmasse vom Fp. 215-216°C zurück.

30

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,5 (s, 1H); 7,4-7,6 (m, 3H); 5,4 (m, 1H); 3,25 (m, 1H); 2,9 (m, 1H); 2,3 (m, 1H); 1,85 (m, 2H); 1,55 (m, 1H); 1,2 (d, 3H)

Tabelle I – Verbindungen der Formel I

Nr.	R ¹	R ²	X	Phys. Daten (Fp. [°C]; ¹ H-NMR [ppm])
I-1	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	OCH ₃		178-179
I-2	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	CH ₃		8,35 (s,1H); 7,5 (m,2H); 7,35 (t,1H); 5,25 (m,1H); 1,1 (d, 3H)

Nr.	R ¹	R ²	X	Phys. Daten (Fp. [°C]; ¹ H-NMR [ppm])
I-3	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	CN		8,5 (s,1H); 7,4-7,6 (m,3H); 5,4 (m,1H); 3,25 (m,1H); 2,9 (m,1H); 2,3 (m,1H); 1,85 (m,2H); 1,55 (m,1H); 1,2 (d,3H)

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden

5 Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylpheno-10 le) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde mit dem beschriebenen Lösungsmittel-Emulgator-Wasser Gemisch zu der unten angegeben Wirkstoffkonzentration verdünnt.

15 15 Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen den Grauschimmel an Paprikablättern verursacht durch *Botrytis cinerea* bei protektiver Anwendung

20 Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 2 - 3 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die $1,7 \times 10^6$ Sporen/ml in einer 2 %igen wässrigen Biomalzlösung enthielt, inkuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C, Dunkelheit und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern 25 visuell in % ermittelt werden.

30 In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindung I-1, bzw. I-2 behandelten Pflanzen maximal 3% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90% befallen waren.

35 Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen Mehltau an Gurkenblättern verursacht durch *Sphaerotheca fuliginea* bei 3 Tage protektiver Anwendung

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen wurden im Keimblattstadium mit 35 wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. 3 Tage nach der Applikation wurden die Pflanzen mit einer wässrigen

Sporensuspension des Gurkenmehltaus (*Sphaerotheca fuliginea*) inkuliert.

Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in %-Befall der Keimblattfläche ermittelt.

5

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindung I-1, bzw. I-2 behandelten Pflanzen maximal 1% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100% befallen waren.

Patentansprüche

1. 6-(2,6-Dichlorphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I



I

5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogencycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

10

15 R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocycl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkenyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann;

20

25 R¹ und/oder R² können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

30 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₈-Cycloalkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyl, C₂-C₆-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Cycloalkoxy, C₃-C₆-Cycloalkenyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

5 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkyl-amino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkyl-sulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

10 15 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

20 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

25 X C₁-C₄-Alkyl, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₃-C₄-Alkenyloxy oder C₃-C₄-Halogenalkenyloxy,
30 wobei X nicht C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R¹ und R² gemeinsam für Piperidin-1-yl oder 4-Methylpiperidin-1-yl steht.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:
35 R¹ C₄-C₈-Alkyl, C₄-C₈-Halogenalkyl, Cyclopropyl, Cyclohexyl, C₃-C₈-Halogen-cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₅-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogen-alkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogen-cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedri-

ger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

5 R² Wasserstoff, C₁-C₃-Akyl oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,
R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- bis achtgliedriges Heterocycl oder fünf- oder
10 sechsgliedriges Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen,
C₁-C₆-Akyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogen-alkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann,

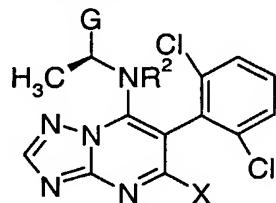
15 wobei Piperidin-1-yl und 4-Methylpiperidin-1-yl ausgenommen bleiben;

15 R¹ und/oder R² können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

20 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Akyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy carbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl, C₃-C₆-Alkenyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, C₃-C₈-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder
25 sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

30 3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in der R¹ und R² gemeinsam einen Pyrrolidinring bilden, der eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen kann.

4. Verbindungen der Formel I.1:

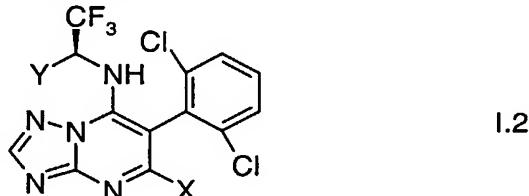


I.1

35 in der

G C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxymethyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl;
 R² Wasserstoff oder Methyl; und
 X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

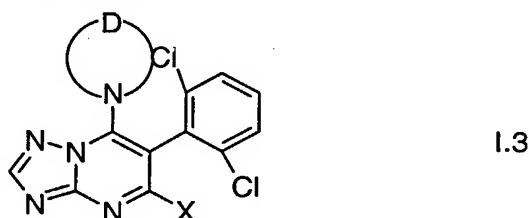
5 5. Verbindungen der Formel I.2,



in der Y für C₂-C₆-Alkyl und X für Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

6. Verbindungen der Formel I.2 gemäß Anspruch 5, in der Y Cyano, Methoxy oder
 10 Ethoxy bedeuten.

7. Verbindungen der Formel I.3,



in der

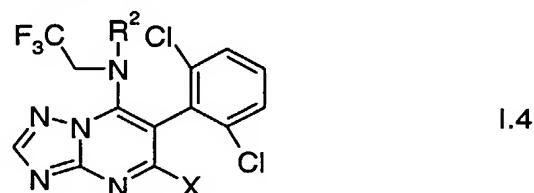
15 D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges gesättigte
 te oder teilweise ungesättigtes Heterocycl oder Heteroaryl bildet, wel-
 ches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O,
 N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituen-
 20 ten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-
 Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-
 Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-
 alkylenoxy tragen kann; und

25 X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeutet,

wobei X nicht Methyl bedeutet, wenn D für Piperidin-1-yl oder 4-Methyl-
 piperidin-1-yl bedeuten.

8. Verbindungen der Formel I.3 gemäß Anspruch 7, in der D zusammen mit dem Stickstoffatom einen 4-Methylpiperidinring bilden und X Cyano und Methoxy bedeuten.

5 9. Verbindungen der Formel I.4

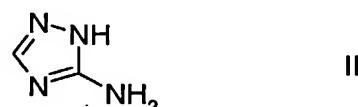


in der R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet und X gemäß Anspruch 1 definiert sind.

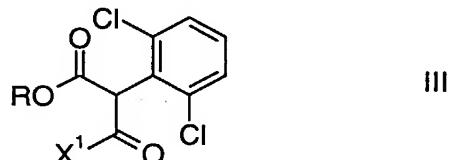
10 10. Verbindungen der Formeln I gemäß Anspruch 1 und I.4 gemäß Anspruch 9, wobei X Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeutet.

11. Verbindungen der Formel I.4 gemäß Anspruch 9, in der R² Wasserstoff und X Cyano oder Methoxy bedeutet.

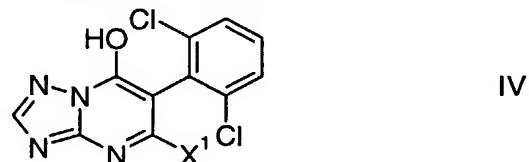
15 12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen X für Alkyl oder Halogenalkyl steht, durch Umsetzung von 5-Amino1,2,4-triazol der Formel II



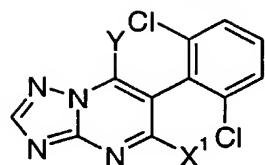
20 mit Ketoestern der Formel III



in der R für C₁-C₄-Alkyl und X¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht, zu 7-Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV,

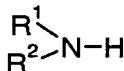


25 welche mit Halogenierungsmitteln in die entsprechenden 7-Halogentriazolopyrimidinen der Formel V



v

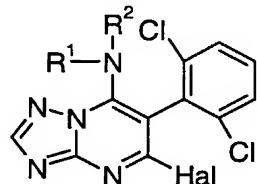
in der Y für ein Halogenatom steht, übergeführt werden, und V mit Aminen der Formel VI



VI

5 zu Verbindungen der Formel I umgesetzt werden.

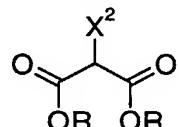
13. Verbindungen der Formeln IV und V gemäß Anspruch 12:
5-Methyl-6-(2,6-dichlor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
7-Chlor-5-methyl-6-(2,6-dichlor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
7-Brom-5-methyl-6-(2,6-dichlor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.
14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in denen X für Alkyl steht, durch Umsetzung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel VII



VI

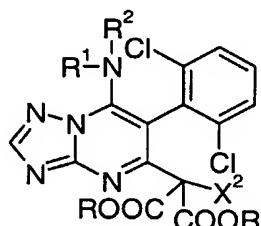
15

mit Malonaten der Formel VIII,



VIII

in der X^2 Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl bedeuten, zu Verbindungen der Formel IX



IX

20

die nach Decarboxylierung Verbindungen der Formel I ergeben.

15. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, in denen X für Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyloxy oder Halogen-

alkenyloxy steht, durch Umsetzung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel VII gemäß Anspruch 14 mit Verbindungen der Formel X,



5 in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallkation und X³ für eine Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkenyloxy oder Halogenalkenyloxygruppe steht.

16. Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2.
- 10 17. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg
- 15 18. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 behandelt.